

成分現像剤では前記微粉がキャリア表面に附着し、現像剤の帯電劣化を加速したり、1成分現像剤では粒度分布が拡大してトナー飛散を生じたり、トナー形状の変化により現像性を低下させ、画質の劣化を生ずるという問題があった。

[0005] また、これら粉砕法によるトナーにワックスなどの融性剤を多量に内添しても、融可塑性樹脂との組み合わせによっては、トナー表面への融性剤の露出が抑制されることが多い。特に、トナーに配合される高粒子量成分によりトナーの弾性が増し、やや粉砕され難くなった樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとの組み合わせでは、トナー表面にポリエチレンの露出が多く見られる。これは定着時の融性剤や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるが、トナー表面のポリエチレンが機械力で現像ローラー、感光体、キャリアなどの表面に容易に移行して、それらを汚染し、信頼性を低下させることになる。

[0006] さらに、トナー形状が不定型であることにより流動性助剤を添加しても十分な流動性を確保できないことがあり、機内の機械的せん断力によりトナー表面の微粒子がトナー四部分に移動して経時的にトナーの流動性を低下させたり、流動性助剤がトナー内部に埋没して現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニング工程で回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質が低下する。これらを防ぐために、さらに流動性助剤を増加すると感光体上に黒点が発生したり、流動性助剤粒子が飛散するという問題が生ずる。

[0007] 近年、トナー形状及び表面構造を積極的に制御する方法として、特開昭63-282752号公報及び特開平6-250439号公報では乳化重合法によるトナーの製造方法が提案されている。これらは、乳化重合法により樹脂分散液を作成し、他方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作成し、これらを混合してトナー粒徑に相当する凝集体を形成し、加熱することによって融合・合一させるトナーの製造方法である。この方法は、形状をある程度制御でき、帯電性、耐久性の改善を図ることができるが、トナーの内部構造がほぼ均一になることから、定着時の定着シートの剥離性、OHPを出力するときの透明性の安定化に問題を残している。

[0008] 上記のように電子写真プロセスは、様々な機械的ストレス下においてトナーが安定した性能を発揮するために、融性剤のトナー表面への露出を抑制し、かつ定着性を損わずに表面硬度を高くすると共にトナー自体の機械的強度を向上させ、かつ帯電性と定着性の両立を図ることが重要である。

[0009] さらに近年では、高画質のみならず、マシンの高速化や省エネルギー化に対する要求も高まっている。特に、最近需要が増加しているデジタルカラーラー複写機やプリンターにおいてはY(イエロー)、M

分散させた樹脂微粒子分散液を添加・混合し、前記凝集粒子表面に前記粒子を付着させ、ないで、前記凝集粒子中の樹脂微粒子及び前記表面修飾用樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一することを特徴とする請求項4に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

[請求項6] キャリアとトナーとを含有する静電荷現像剤において、前記トナーが請求項1〜3のいずれか1項に記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする静電荷現像用現像剤。

[請求項7] 静電荷担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写体上に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤が請求項6記載の静電荷現像用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

[発明の詳細な説明]

[0001] 【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤で現像するときに用いる静電荷現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】 電子写真法など静電荷像を経て画像情報を利用する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。

[0003] ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる2成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる1成分現像剤とが知られている。トナーの製造には、通常、融可塑性樹脂を着色剤、帯電制御剤、ワックスなどの融性剤とともに溶融混練し冷却した後、微粉砕・分級する湿媒粉砕法が一般的に採用されている。これらトナーは、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するために無機や有機の微粒子をトナー粒表面に添加することもある。これらの微粒子の添加により、かなり優れたトナーを製造できるが、次のようないくつかの問題点がある。

[0004] 通常の湿媒粉砕法では、トナーの形状及び表面構造は不定型であり、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により、それらは微妙に変化するため、トナーの形状及び表面構造を制御することは困難であった。また、湿媒粉砕法では材料選択の範囲に制約がある。具体的には、粉砕前の溶融混練物が十分に散く、経済的に可能な製造装置で容易に微粉砕される物でなければならぬ。ところが、その要求を満たすために前記溶融混練物を破くると、現像機中でトナーに加わる機械的せん断力などにより、トナーはさらに微粉を生じたり、トナー形状に変化をきたすことがある。これらの影響は、2

(19) 日本国特許庁 (J P) (11) 特許番号  
特許第3241003号  
(P3241003)  
(24) 登録日 平成13年10月19日(2001.10.19)

(5) 1st Cl.	FI		
G 03 G	9/08	3 6 5	
9/087		3 8 1	

(21) 出願番号	特願平10-249852	(73) 特許権者	000005498 富士ゼロックス株式会社
(22) 出願日	平成10年9月3日(1998.9.3)	(72) 発明者	東京都区赤坂二丁目17番22号 石山 孝雄
(65) 公開番号	特開2000-81721(P2000-81721A)		神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ
(43) 公開日	平成12年3月21日(2000.3.21)		ロックス株式会社内
審査請求日	平成11年9月13日(1999.9.13)	(72) 発明者	神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ
			ロックス株式会社内
		(72) 発明者	江口 教彦
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ
			ロックス株式会社内
		(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
		審査官	野野 芳男

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法

- 1
- (57) 【特許請求の範囲】
- 【請求項1】 着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t = 10 \times D$  (D: 定着時の加熱時間) における緩和弾性率  $G(t)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にある、かつ酸値が  $10 \sim 50$  mgKOH/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。
- 【請求項2】 着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $0.01$  sec における緩和弾性率  $G(t=0.01)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^4$  Pa であり、かつ酸値が  $10 \sim 50$  mgKOH/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。
- 【請求項3】 前記静電荷現像用トナーに融性剤を配合してなることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷現像用トナー。
- 【請求項4】  $1 \mu m$  以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、着色剤粒子及び融性剤粒子の凝集粒子分散液を形成した後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一する静電荷現像用トナーの製造方法において、前記着色剤粒子として、酸値が  $10 \sim 50$  mgKOH/g であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。
- 【請求項5】 前記樹脂微粒子分散液を形成した後、融性剤粒子分散液及び/又は表面修飾のための樹脂微粒子を散とする静電荷現像用トナー。
- 2
- 【請求項3】 前記静電荷現像用トナーに融性剤を配合してなることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷現像用トナー。
- 【請求項4】  $1 \mu m$  以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、着色剤粒子及び融性剤粒子の凝集粒子分散液を形成した後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一する静電荷現像用トナーの製造方法において、前記着色剤粒子として、酸値が  $10 \sim 50$  mgKOH/g であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。
- 【請求項5】 前記樹脂微粒子分散液を形成した後、融性剤粒子分散液及び/又は表面修飾のための樹脂微粒子を散とする静電荷現像用トナー。

(マゼンタ)、C (シアン)、Bk (黒) の各現像剤を用い、減感作用を利用して画像を形成するため、白黒機に比し、多量の現像剤を用いて画像を形成することになる。また、従来の中心であった文字原稿のみならず、写真・絵などビデオ画像の複写/プリントも多くなることが感みられ、より低濃度での定着における高感度性が要求されていく。

【0010】前記の要請を満たすためには、高速定着時、即ち短時間の加熱・加圧で、トナー画像を紙に密着させることと定着ローラにオフセットなどによる発生させず、かつ、定着後にストレスにより画像欠損を起すことなく、良面質を得ることが要求される。

【0011】これに対し、例えば特開平8-101531号公報では、接着樹脂から極低分子量成分を排除し、かつ低分子量成分及び高分子成分を併用することによって、低定着性とオフセット性の両立を狙った方法が提案されている。この方法は、分子量成分による機械的強度という点ではある程度の効果が得られるであろうが、定着工程における短時間の加熱時の各々の成分の粘弾性差により、得られた定着面像の表面及び内部が共に均質にはなり難く、グロスむらや折れ曲り等のストレスで欠陥が発生しやすくなる。

【0012】また、画像の定着ローラからの剥離いわゆる離型性について、特にカラー複写機等において、定着ローラ表面に離型剤 (多くはシリコンオイル) を均一に塗布する方法が多用されている (特開平4-900878号公報等)。しかしながら、長時間の定着処理物質の劣化に伴いその効果が大きく低下したり、定着面像の大型化、複写に伴うコストアップ、転写材表面への離型剤物質の移行によりポールペンの書き込みや粘着テープの貼り付けが不可能になるといった不具合が生ずる。

【0013】そこで、特開平5-61239号公報では、トナー中に大量の離型剤成分を内包させたサイマルレックス定着用のトナーを提案している。しかし、多量の離型剤を添加すると、ある程度は離型性が改善されるが、バインダー成分と離型剤とが相溶性を有し、離型剤のしみだしを安定で均一に行うことができないため、剥離の安定性を保つことはできない。また、トナー内部において各材料の分散性は、前述の定着面像の低感度の密着性や定着ローラからの剥離性、定着後の折れ曲り曲げ耐性やグロスのみならず、OHP透明性等の総合的な定着性能に大きく影響する。

【0014】離型剤の分散性を改善する方法としては、例えば特開平2-105163号公報に、極性を有する樹脂を樹脂に導入し、離型剤の内包とし、その分散性を向上させることが提案された。しかし、この方法は、離型剤のしみだし性はある程度改善し、その内包性を向上させるが、トナー内部における離型剤の位置の偏倚や着色剤の分散性の改善については、効果がほとんど得られず、結果的に定着性を十分に改善することはできない。

かった。

【0015】着色剤の分散性を改善する方法としては、特開平4-188156号公報に、バインダー樹脂を構成するモノマー成分やワックス成分等により着色剤の表面を予め処理することが提案された。この方法は、ある程度の着色剤分散性を保つことはできるが、ワックス内への着色剤の抱き込みが発生し、トナー内部では制御されないままに着色剤粒子同士との凝集構造が形成される。その結果、前記の各種不具合に加えて、特にOHPの安定な透明性を得ることは難しい。

【0016】このようにトナー画像の紙への密着性、定着ローラからの剥離性、離型剤及び着色剤の分散性にについては、トナー及びその構成材料の加熱時の粘弾性や構造形成制剤が必要であるが、一般的には、これらの定量的確認に際して動的粘弾性測定から得られる粘弾性率、緩和時間といった尺度が用いられる。

【0017】一般にトナー等の被測定物に一定歪みを与えた場合、発生した応力は指数減衰的挙動を示すが、この時の初期応力を $S_0$ 、時間 $t_1$  経過後の応力を $S$ とした場合、 $S = S_0 \cdot e^{-t/\tau}$ と表され、時間 $t_1$  が $\tau$ と等しくなる時の時間を緩和時間と定義する。また、緩和率率とは応力 $S$ を定形量で割った値である。この応力緩和挙動は、接着樹脂の粘弾性や樹脂内に分散された離型剤等の構造、大きさ、量等の影響を大きく受けるため、その溶融状態を緩和挙動、即ち、緩和率と緩和時間を用いて表すことができるが、トナー定着時の溶融挙動及び粘弾性制御に積極的に適用した例は未だない。

【0018】本発明が解決しようとする課題【本発明は、上記の問題点を解消し、定着シートへの剥離性、定着後の付着性、定着後の折れ曲り耐性、トナー内の離型剤分散性、OHP透明性等の定着特性に優れ、かつ高画質な定着画像を提供できる静電荷現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

【0019】【課題を解決するための手段】本発明等は、上記問題点を克服するために鋭意検討した結果、次の構成を採用することにより、その問題を解決することができ、本発明を完成した。

(1) 着色剤及び接着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和率 $G(t=10 \times D t)$  (D t : 定着時の加熱時間) における緩和率 $G(t=10 \times D t)$  が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50$  mPaOHであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0020】(2) 着色剤及び接着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和率 $G(t=10 \times D t)$  (D t : 定着時の加熱時間) における緩和率 $G(t=10 \times D t)$  が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50$  mPaOHであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

0.01) と緩和時間 $0.1 \text{ sec}$  における緩和率 $G(t=0.01)$  との比 $G(t)$  (D t : 定着時の加熱時間) が $1.0 \sim 1 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50$  mPaOHであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

(3) 前記静電荷現像用トナーに離型剤を配合してなることを特徴とする前記(1) 又は(2) 記載の静電荷現像用トナー。

【0021】(4) 前記離型剤が、ASTM D3418-8 に準拠して測定された主成分ピークが $50 \sim 140$  °Cの範囲にあるものであることを特徴とする前記(1) ～(3) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(5) 透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定された平均粒径が $150 \sim 1500 \text{ nm}$  の範囲にある離型剤を含有することを特徴とする前記(1) ～(4) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(6) 前記離型剤を $5 \sim 25$  重量部の範囲で含有することを特徴とする前記(4) 又は(5) 記載の静電荷現像用トナー。

【0022】(7) 透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定された着色剤の平均粒径が $100 \sim 300 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とする前記(1) ～(6) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(8) 前記着色剤の含有量が $4 \sim 15$  重量%の範囲にあることを特徴とする前記(7) 記載の静電荷現像用トナー。

【0023】(9) 前記トナーの体積平均粒径 $D_{90}$  が $2 \sim 9 \mu\text{m}$  の範囲にあり、かつ、その体積平均粒径分布指標 $(SD/D_{90})$  が $1.30$  以下であり、かつ、その体積平均粒径分布指標 $(SD/D_{90})$  と数平均粒径分布指標 $(SD/D_{50})$  の比 $(SD/D_{50})$  が $0.95$  以上であることを特徴とする前記(1) ～(8) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(10) 前記トナーの形状係数 $SFI$  (周囲長の2乗/投影面積) の平均値が $110 \sim 140$  の範囲にあることを特徴とする前記(1) ～(9) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(11) 前記静電荷現像用トナーの帯電量が $20 \sim 40 \mu\text{C/g}$  の範囲にあることを特徴とする前記(1) ～(10) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

【0024】(12)  $1 \mu\text{m}$  以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の凝集粒子分散液に加熱して融合・合一する静電荷現像用トナーの製造方法において、前記着色剤粒子として、粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50 \text{ mPaOH}$ であることを特徴とする前記(1) ～(11) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0025】(13) 前記凝集粒子分散液を形成した後、離型剤粒子分散液及び/又は表面修飾のための樹脂微粒子

を分散させた樹脂微粒子分散液を添加・混合し、前記凝集粒子表面に前記粒子を付着させ、次いで、前記凝集粒子中の樹脂微粒子及び前記表面修飾用樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一することを特徴とする前記(12)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0026】(14) 前記凝集粒子分散液を形成するとき、少なくとも1種の金属塩の重合体を添加することを特徴とする前記(12)又は(13)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

(15) 前記金属塩重合体が少なくとも1種のアルミニウム無機金属塩の重合体であることを特徴とする前記(14)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0027】(16) 前記着色剤粒子として、粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあり、かつ、その体積平均粒径分布指標 $(SD/D_{90})$  が $1.30$  以下であり、かつ、その体積平均粒径分布指標 $(SD/D_{50})$  の比 $(SD/D_{50})$  が $0.95$  以上であることを特徴とする前記(1) ～(15) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0028】(17) キヤリアとトナーとを含有する静電荷現像剤において、前記トナーが前記(1) ～(11) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする静電荷現像用現像剤。

(18) 前記キヤリアが樹脂被覆層を有することを特徴とする前記(17)に記載の静電荷現像用現像剤。

【0029】(19) 静電荷現像用トナー上に静電荷増成を形成する工程、現像剤保持体上の現像剤で前記静電荷増成を形成してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写体に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤が前記(17)又は(18)に記載の静電荷現像用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

(20) 前記トナー画像をオイルレールで定着させることを特徴とする前記(19)に記載の画像形成方法。

(21) 前記転写体上のトナー画像をフッ素樹脂表面層を備えた定着ローラを用いて画像を形成することを特徴とする前記(19)又は(20)に記載の画像形成方法。

(22) トナー画像の形成に使用されなかった余剰な静電荷現像用トナーを回収する工程と、前記回収工程で回収した静電荷現像用トナーを現像装置にリサイクルする工程とを含むことを特徴とする前記(19)～(21)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

【0030】【発明の効果】本発明は、着色剤及び接着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和率 $G(t=10 \times D t)$  (D t : 定着時の加熱時間) における緩和率 $G(t)$  が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50 \text{ mPaOH}$ であることを特徴とする前記(1) ～(11) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0031】(12)  $1 \mu\text{m}$  以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の凝集粒子分散液に加熱して融合・合一する静電荷現像用トナーの製造方法において、前記着色剤粒子として、粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあり、かつ、値が $10 \sim 50 \text{ mPaOH}$ であることを特徴とする前記(1) ～(11) のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0032】(13) 前記凝集粒子分散液を形成した後、離型剤粒子分散液及び/又は表面修飾のための樹脂微粒子

18.00の範囲にあるように調整することにより、定着シートの粘着性、定着後の付着性、定着後の折り曲げ耐性、トナー用粘着剤の分散性、OHP透明性等の定着特性に優れ、高品質の定着画像の耐久性を提供できる静電荷現像用トナーを完成するに至った。

【0031】本発明は、着色剤と結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間 $\tau = 10 \times D \cdot t$  (D: 定着時の加熱時間)における緩和弾性率 $G(t)$ が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範囲を越える緩和弾性率 $G(t)$ が $2.0 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^3$  Paの範囲に調整し、好ましくは $2.3 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^3$  Paの範囲に調整することである。前記緩和時間における緩和弾性率 $G(t)$ が $2.0 \times 10^2$  Paを下回ると、十分なトナー間の凝集力が得られず、オフセット現象や特に低温側の粘着不良の要因となる。さらに、定着画像において、折り曲げなどのストレスによる画像の欠損が発生しやすくなる。他方、緩和弾性率 $G(t)$ が $3.0 \times 10^3$  Paを超えると、転写シートへの浸透性及び密着性が悪化し、十分な定着強度が得られなくなり、また密着時のトナーの粘着が強くたため、表面グロス低下及び画像ムラ等の品質低下を引き起こす要因となる。

【0032】また、本発明は動的粘弾性測定より求めた緩和時間0.1secにおける緩和弾性率 $G(t=0.1)$ が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^4$  Paにあり、かつ緩和弾性率 $G(t=0.1)$ と緩和時間0.1secにおける緩和弾性率 $G(t=1.0)$ との比 $G(t=0.1)/G(t=1.0)$ が $1.0 \sim 18.0$ の範囲にあるように調整することが適当である。緩和弾性率 $G(t=0.1)$ が $2.0 \times 10^2$  Paを下回ると、オフセットや定着画像の表面あれ等の不都合が生じ、 $3.0 \times 10^4$  Paを超えると、定着画像の光沢が得られにくいといった不都合が生ずる。また、緩和弾性率の比 $G(t)/G(t=0.1)$ が $1.0$ を下回ると、定着画像の光沢むらが生じやすいついた不都合が生じ、 $18.0$ を超えると、定着ラチャエーといった不都合が生じ、 $1.0 \sim 17.0$ である。

【0033】本発明における緩和弾性率及び緩和時間は、正弦波振動法による周波数分散測定法により測定した動的粘弾性から求めた。動的粘弾性の測定にはレオメトリックサイエンス・インフィニティ社製のARES測定装置を用いた。動的粘弾性の測定は、トナーを錠剤に成形した後、25mm径のガラスプレートにセットし、ノーアルファースを0とした後に $0.1 \sim 110$  rad/secの振動振動で正弦波振動を与えた。測定は100℃から開始し、160℃まで連続した。測定時間は30分、測定開始後の温度変動率は $\pm 1.0$ ℃以下とした。また、測定開始時の温度変動率は $\pm 1.0$ ℃以下とした。また、測定開始後、各測定速度におけるわずかな差を適切に維持し、適正な測定値が得られるように適宜調整した。これらの各測定速度において得られた測定結果より緩和弾性率、緩和時間

【0034】本発明におけるトナーの酸価は、離型剤粒子、着色剤粒子のトナー中への内包性を向上させ、安定させるばかりではなく、帯電性にも重要なものであり、10～50 mg-KOHの範囲が適当である。前記酸価は10 mg-KOH未満であり、離型剤粒子、着色剤粒子の内包性、安定性が低下しやすくなり、帯電性も低下しやすくなる。また、50 mg-KOHを超える、酸価を付与する成分が炭素しやすくなり、定着性が低下しやすくなる。

【0035】本発明の離型剤は、平均粒径が150～1500 nmの範囲の粒子として、静電荷現像用トナー中に分散させ、5～25重量%の範囲で含有させることにより、オイルレス定着方法における定着画像の制膜性を向上させた。好ましい範囲は、平均粒径は160～1400nm、含有量は7～23重量%である。本発明において離型剤粒子の被覆の順序は、離型剤粒子形成後、離型剤粒子を被覆し、表面修飾のための樹脂微粒子を被覆することが好ましい。

【0036】本発明の着色剤は、平均粒径が100～330 nmの範囲の粒子として、静電荷現像用トナー中に分散させ、4～15重量%の範囲で含有させることにより、着色性はもとより、OHP透過性も優れたものとなる。好ましい平均粒径は120～310nmの範囲であり、好ましい含有量は5～14重量%の範囲である。

【0037】本発明のトナーの体積平均粒径 $D_{50V}$ を $2 \sim 9 \mu m$ の範囲に、その体積平均粒径分布指標 $GSdv$  (qdv/16v)を1.30以下に、その体積平均粒径分布指標 $GSdv$ と数平均粒径 $D_{50d}$ の比 $(GSdv/GSDv)$ を0.95以上にすることにより、画質の精細性に優れた画像を形成できる静電荷現像用トナーの提供を可能にした。好ましい範囲は、 $D_{50V}$ が $3 \sim 8 \mu m$ 、 $GSdv$ が $1.0 \sim 1.28$ 、 $(GSdv/GSDv)$ の比が $0.95 \sim 1.2$ の範囲である。

【0038】本発明のトナーの体積平均粒径 $D_{50V}$ が $2 \mu m$ を下回ると、トナーの帯電性が不十分となり、現像性が低下する。また、 $9 \mu m$ を超えると、画像の解像性が低下する。体積平均粒径分布指標 $GSdv$ が1.30を超えると、解像性が低下し、体積平均粒径分布指標と数平均粒径分布指標の比 $(GSdv/GSDv)$ が0.95を下回ると、帯電性が低下し、トナーの飛散、カブリ等の画像欠陥の原因となる。

【0039】本発明の体積平均粒径、体積平均粒径分布指標及び数平均粒径分布指標は、例えばコーン・カウ・ンター・T-A-II (日科機社製)、マルチサイザー-II (日科機社製)等の測定器を用いて測定することができる。粒度分布は分割された粒度範囲 (チャンネル) に対し、体積、数、それぞれに小径側から累積分布を描き、累積16%となる粒径を体積平均粒径 $D_{16V}$ 、数平均粒径 $D_{16d}$ と定義し、また累積84%となる粒径を体積平均粒径 $D_{84V}$ 、数平均粒径 $D_{84d}$ と定義し、これらを用いて体積平均粒径分布指標 $GSdv$ は $D_{84V}/D_{16V}$ より求め、数平均粒径分布指標 $GSdp$ は $D_{84d}/D_{16d}$ より算出した。

【0040】また、本発明のトナーの形状係数 $SFI$ を110～140の範囲にすることにより、現像性、転写性に優れた静電荷現像用トナーの提供を可能にした。SFIの好ましい範囲は、SFIが110～138である。上記の形状係数SFIは、形状係数の平均値 (周囲長の2乗/投影面積) であり、次の方法で算出する。スライダガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じて、画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーの、周囲長の2乗/投影面積 $(2A/L^2)$ を計算し、平均値を求めて得たものである。

【0041】本発明の静電荷現像用トナーの帯電量は、20～40 $\mu C/g$ の範囲、好ましくは20～35 $\mu C/g$ の範囲が適当である。帯電量が20 $\mu C/g$ を下回ると、静電付着 (カブリ) が発生しやすくなり、40 $\mu C/g$ を超えると画像濃度が低下しやすくなる。また、静電荷現像用トナーの夏場 (高温高湿) における帯電量と冬場 (低温低湿) における帯電量の比は、0.5～1.5の範囲、好ましくは0.7～1.3の範囲が適当である。この範囲を外れると帯電性の温度依存性が強く、帯電の安定性に欠けるので実用上、好ましくない。

【0042】以下、本発明の静電荷現像用トナーの製造方法について詳述する。本発明に用いられる樹脂微粒子は、特に制限はないが、一般に乳化重合法などによりイオン性界面活性剤を含有する樹脂微粒子分散液を調製し、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液と混合し、前記イオン性界面活性剤とは反対の極性を有するイオン性界面活性剤によりヘテロ凝集を生じさせることにより、トナー粒の凝集粒子を形成し、その後、樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合し、冷却、乾燥してトナーを得る。なお、トナー形状は不定形から球形までのものが好ましく用いられる。

【0043】また、前記の凝集工程において、樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液を混合する初期の段階では、予め各極性のイオン性分散剤の量のバランスをずらしおき、ポリ塩化アルミニウム等の無機塩高濃度の重合体を添加してイオン的に中和し、その後、ガラス転移点以下の温度で第1段階の低体積凝集粒子を形成し、安定した後、第2段階としてイオン性分散剤の量のずれを補償するような極性、量のイオン性分散剤で処理された樹脂微粒子分散液を添加し、さらに必要に達して凝集粒子中の樹脂微粒子と追加樹脂微粒子に含まれる樹脂のガラス転移点以下でわずかに加熱して、より高い温度で安定化させた上で、ガラス転移点以上に加熱することにより凝集形成の第2段階で加えた粒子を母体凝集粒子の表面に付着させたまま含ませたものでも良し。更にこの凝集の段階的操作は複数回、くり返し実施してもよい。この2段階法は離型剤に着色剤の内包性を向上させるのに有効である。

【0044】本発明の樹脂微粒子として使用する重合体は特に制限はないが、例えば、スチレン、バククロロス

チレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類; ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類; ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類; エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類などの単量体からなる単独重合体、又はこれらを2種以上組み合わせて得られる共重合体、さらにはこれらの混合物を挙げることができる。また、エポキシ樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル重合系樹脂、又は、これらと前記ビニル系樹脂との混合物や、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等を挙げることができる。

【0045】ビニル系単量体を使用する場合は、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合を実施し樹脂微粒子分散液を作成することができる。また、その他の樹脂の場合は、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば樹脂をそれらの溶剤に溶解して水中にイオン性の非界面活性剤や高分子電解質とともにモノマーイザーなどの分散媒で水中に微粒子として分散させ、その後加熱又は減圧して溶剤を蒸発することにより、樹脂微粒子分散液を作成することができる。これらの分散液中の樹脂微粒子の粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置 (LA-700 (堀場製作所製)) で測定した。

【0046】本発明に使用できる離型剤は、ASTM D3418-8に準拠して測定された主体極大ピークが50～140℃の範囲、好ましくは60～120℃の範囲にある物質が好ましい。50℃未満であると定着時にオフセットを生じやすくなる。また、140℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面の平坦性が得られず光沢性を損なう。前記の主体極大ピークの測定はハーネケルメーラー社製のDSC-7を用いて行った。装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を利用し、銅量の補正にはインジウムの融解熱を用いた。サンプルは、アルミニウム製ペンを、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定した。

【0047】離型剤として使用する具体的な物質を例示すると以下のようになる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、アクリド、より軟化点を有するシリコン系、オレフィン酸アミド、エポキシアミド、リンノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やカルバウワックス、ライスワックス、キャンデリワックス、モロウ、ボガ



[0076]

(顔料粒子分散液の調製1)

パラフィンワックスPV0190 (融点85℃、日本精製社製) 50重量部  
カチオン性界面活性剤サニソールB50 (花王社製) 5重量部  
イオン交換水 200重量部

\*た。

[0077]

上記成分を98℃に加熱して、IKE社製ウルトララック  
スT50で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー  
で分散処理し、中心粒径180 nmの顔料粒子分散液を得\*

(実施例1)

上配樹脂微粒子分散液

上配着色剤粒子分散液の調製1

上配顔料粒子分散液

ポリ塩化アルミニウム

上記の成分を丸型ステンレス製フラスコ中でIKE社製の

ウルトララックスT50を用い十分に混合・分散した

後、加熱用オイルバスで攪拌しながら51℃ま

で加熱した。51℃で60分保持した後、ここに上記と同じ

樹脂微粒子分散液を数回かに60重量部追加した。

[0078] その後、濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウム

水溶液を用いて系内のpHを6.5に調整した後、ステンレ

ス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁気シールし

て攪拌を継続しながら97℃まで加熱して3時間保持し

た。反応終了後、冷却し、透過、イオン交換水で十分に

洗浄した後、スリット式吸引濾過により固液分離を行っ

た。これをさらに40℃のイオン交換水3リを用いて再分

散し、15分間300rpmで攪拌・洗浄した。この洗浄操作を

さらに5回繰り返して、濃度のpHが6.54、電気伝導度6.4

μS/cm、表面張力が71.2 mN/mとなったところで、ヌ

ツチエ式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を

行った。次いで真空乾燥機を12時間連続してトナーを得

た。

[0079] この時のトナーの体積平均粒径 $D_{50}$ をコー

ルターカウンタで測定したところ6.2 μm、体積平均

粒度分布指標 $GS_{DP}$ は1.20であった。また、体積平均粒度分布指標 $GS_{DP}$ と数平均粒度分布指標 $GS_{DP}$ との比( $GS_{DP}/GS$  $D_p$ )は1.10であった。ルーゼックス社製のルーゼックス

画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係

数 $SFI$ は130で丸みを帯びたポテト形状であることが観

察された。透過電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面

像によると、トナー粒子中に顔料粒子が均一に分散さ

れており、その算術平均中心粒径は200 nm、着色剤粒子

の中心粒径は176 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散

系がほぼ維持されていた。このトナーの散度を測定した

ところ18 mg-BHであった。

[0080] さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着

時間100msec、定着温度160℃における緩和弾性率 $G'$ (t)が $2.9 \times 10^2$  Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G''(t=0.01)$ が $5.1 \times 10^3$  Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率 $G'(t=0.01)$ と緩和時間0.1秒における緩和弾性率 $G''(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t=0.01)/$ 

50

[0087] (実施例3)

おける緩和弾性率 $G'(t=0.1)$ の比 $G'(t)/G''(t=0.01)/$ 

50

\*ら、無機金属塩の重合体を添加してイオン的に中和し、  
上記各粒子の凝集体を形成した。無機水酸化物で系内の  
pHを弱酸性から中性に調整した後、前記樹脂微粒子の  
ガラス転移点以上の温度に加熱し、融合・合一させた。  
[0068]

その後、十分な洗浄・固液分離・乾燥の工程を経て所望  
のトナーを得た。以下に、それぞれの材料の調製方法、  
凝集粒子の作成方法の具体例を示す。  
[0069]

※に塗料で置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバ

スで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化

重合を継続した。これにより樹脂微粒子の中心粒径160

nm、ガラス転移点58℃、重量平均分子量 $M_w$ 35000の

アニオン性樹脂微粒子分散液を得た。

[0070]

上配の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

500gに溶解したものをフラスコ中に取込み、上記の混

合溶液を添加して分散し乳化して、10分間ゆっくりと攪

拌・混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水溶液50gを投入した。次いで、系内を十分※

(着色剤粒子分散液の調製)

上配の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0071]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0072]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0073]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0074]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0075]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

り、トナー内顔料粒子及び着色剤粒子の分散性・内包  
性の高い画質精細性に優れた静電荷現像用トナー、及び  
その製造方法を特徴とする。  
[0068]

[実施例] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説  
明するが、これにより本発明は限定されるものではない。  
本発明のトナーは、次の方法で製造した。即ち、下  
記の樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、顔料粒子  
分散液をそれぞれ調製し、これを所定量混合攪拌しながら\*

(樹脂微粒子分散液の調製)

スチレン

n-ブチルアクリレート

アクリル酸

ドデカンチオール

四酸化炭素

320重量部

80重量部

6重量部

20重量部

4重量部

※に塗料で置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバ

スで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化

重合を継続した。これにより樹脂微粒子の中心粒径160

nm、ガラス転移点58℃、重量平均分子量 $M_w$ 35000の

アニオン性樹脂微粒子分散液を得た。

[0070]

上配の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

500gに溶解したものをフラスコ中に取込み、上記の混

合溶液を添加して分散し乳化して、10分間ゆっくりと攪

拌・混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水溶液50gを投入した。次いで、系内を十分※

(着色剤粒子分散液の調製)

上配の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0071]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0072]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

[0073]

上配成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤

ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤

サニソールSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水

550gに溶解した溶液をフラスコに取込み、上記の混合

溶液を添加して分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・

混合しながら、透過電子顕微鏡観察した。

イオン交換水50gを投入した。次いで、系内を攪拌で十分に★

- 実施例1の着色剤分散液の調製1において、極性樹脂微粒子分散液の添加量、0.47重量部から5.0重量部に変更し、着色剤量を15重量%とした以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.7  $\mu\text{m}$ であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDn}$ と $\text{GSDp}$ の比 $(\text{GSDv}/\text{GSDp})$ は1.03であった。
- [0088] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は131であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0089] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $15\text{ msec}$ 、定常温度 $160^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $2.4 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.3 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $13.0$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-30\text{ }\mu\text{C/g}$ 、さらに、 $28^\circ\text{C}$ 、 $85\text{ KHz}$  環境で $-25\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。
- [0090] また、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ と数平均粒度分布指標 $\text{GSDn}$ と $\text{GSDp}$ の比 $(\text{GSDv}/\text{GSDp})$ は1.14であった。
- [0091] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は134であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は260 nm、着色剤粒子の中心粒径は172 nmであった。このトナーの散度を測定したところ19  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0092] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $28\text{ msec}$ 、定常温度 $150^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $4.3 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.8 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $13.0$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-27\text{ }\mu\text{C/g}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ KHz}$  環境で $-25\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。
- [0093] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は225 nm、着色剤粒子の中心粒径は196 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ19  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0094] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は129であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は129で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は180 nm、着色剤粒子の中心粒径は115 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ17  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0095] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は118であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は118で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は270 nm、着色剤粒子の中心粒径は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ17  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0096] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は131であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は131で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は260 nm、着色剤粒子の中心粒径は172 nmであった。このトナーの散度を測定したところ19  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0097] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0098] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0099] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0100] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は240 nm、着色剤粒子の中心粒径は160 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0101] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $60\text{ msec}$ 、定常温度 $150^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $8.0 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $3.6 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $4.3$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-25\text{ }\mu\text{C/g}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ KHz}$  環境で $-22\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。
- [0102] [実施例7]
- 実施例1の着色剤分散液を調製1で作製したものをを用い、乾燥条件を $97^\circ\text{C}$ 、3時間を $41^\circ\text{C}$ 、16時間に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ4.1  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は1.23であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDn}$ と $\text{GSDp}$ の比 $(\text{GSDv}/\text{GSDp})$ は1.29であった。
- [0103] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は129であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は129で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は180 nm、着色剤粒子の中心粒径は115 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ17  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0104] さらに、動的粘弾性測定より求めた、定常時間 $40\text{ msec}$ 、定常温度 $150^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $9.2 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $2.1 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $1.1$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子が分散されており、よく分散された状態にあることが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-25\text{ }\mu\text{C/g}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ KHz}$  環境で $-22\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。
- [0105] [実施例8]
- 実施例1の着色剤分散液を調製1において、着色剤分散液の添加量を0.47重量部から15重量部に、極性樹脂微粒子分散液の添加量を0.47重量部から3.5重量部に、トナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.8  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は1.14であった。
- [0106] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は130であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は130で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は270 nm、着色剤粒子の中心粒径は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ49.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0107] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $48\text{ msec}$ 、定常温度 $160^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.8 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $6.3 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $3.2$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-28\text{ }\mu\text{C/g}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ KHz}$  環境で $-30\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。
- [0108] [実施例9]
- 実施例1において、乾燥条件を $51^\circ\text{C}$ 、60分間から $56^\circ\text{C}$ 、60分間に、乾燥時の系内の $\text{pH}$ を6.5から6.8に、配合・合一条件を $97^\circ\text{C}$ 、3時間から $97^\circ\text{C}$ 、10時間に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径 $\bar{D}_v$ をコーンカウワンターで測定したところ5.4  $\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は1.22であった。また、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDn}$ と $\text{GSDp}$ の比 $(\text{GSDv}/\text{GSDp})$ は1.14であった。
- [0109] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 $\text{SF}_1$ は118であり、体積平均粒度分布指標 $\text{GSDv}$ は118で、型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は270 nm、着色剤粒子の中心粒径は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されている。このトナーの散度を測定したところ17  $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。
- [0110] さらに、動的粘弾性測定より求めた定常時間 $35\text{ msec}$ 、定常温度 $150^\circ\text{C}$ における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $7.2 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $5.1 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、緩和時間 $0.01$ 秒における緩和弾性率 $G'(\text{t})$ が $1.0$ と $G'(\text{t})$ が $1.1$ であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていないことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ $23^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ KHz}$  環境で $-27\text{ }\mu\text{C/g}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ KHz}$  環境で $-29\text{ }\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。



布指標GSDvは1.34であった。また、体積平均粒度分布指標GSDvと数平均粒度分布指標GSDpとの比(GSDv/GSDp)は1.37であった。

[0133] また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数FIは144で不定形状であることが観察された。造粒型電子顕微鏡観察(GEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤が分散しており、その算術平均中心粒径は100 nm、着色剤粒子の中心粒径は178 nmであった。このトナーの酸価を測定したところ15.5mgKOHであった。

[0134] さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時間30 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'が5.1×10<sup>4</sup>Paであり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率G''(t=0.01)が7.2×10<sup>4</sup>Paであり、緩和時間0.1秒における緩和弾性率G'(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G''(t=0.01)との比G'(t)/G''(t)は19.2であった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で17 μC/g、10℃、30%RH環境で20 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境で11 μC/gと低い帯電性を示した。

[0135] (現像剤の調製) 実施例1～14及び比較例1～5で得たトナーを50gに対して、疎水性シリカ(キヤボット社製、TS 720) 0.5重量%を添加し、サンブルミルで混合して外添トナーを得た。他方、ポリメタクリレート(岩崎化学社製)を1重量%コートした平均粒径50 μmのフェライトキャリアを用意し、上記の外添トナー濃度が5%になるように秤量してボールミルで5分間攪拌混合して実施例1～14及び比較例1～5の項\*で使用する。

F ≤20gf  
20gf<F ≤35gf  
35gf<F ≤50gf  
50gf<F

\*：該定着体は定着ロールから何等问题無く剝離する。  
\*：剝離は可能であるが、剝離のストレスで画像むら等欠陥が発生する。  
\*：剝離が不安定になり、一部定着ロールへの巻き付きが発生する。  
\*：該定着体は剝離不能となり、全て定着ロールに巻き付いてしまう。

[0138] ④オフセット温度の測定  
A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて測定した。加熱ロール温度を150℃から200℃まで5℃づつ昇温させ、オフセットの発生を目視で確認し、発生した時の温度をオフセット温度とした。本試験において、未発生と確認したものは200℃までオフセットが発生しなかったものである。

[0139] ⑤定着画像の折り曲げ耐性  
A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて定着画像を作成し、その後、定着画像に折り曲げストレスを加え、画像の欠損の度合いを目視で判定した。判定基準は以下のとおりである。  
G1：定着画像に欠損は発生しない。  
G2：折り目に僅微量の欠損が認められたが、実用上問

\*優利を得た。

[0136] (評価方法)

①剝離力の測定

剝離力の測定は、A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて、オイルレス定着法で定着体のJIS S紙上に定着を行った後、以下の手順で剝離試験を行った。

定着装置の準備  
(1) A-Color935 (富士ゼロックス社製) に用いているのと同じ型の金属製の剝離爪(図1参照) を作製し、その剝離爪の斜縁部分を切り欠き、歪みゲージ(株) 共和電機社製：KFG-1-120-C1-16) を接着した。  
(2) 分銅を用いて剝離爪にかかる荷重と爪の歪みの関係を求め、換算曲線を作成した。  
(3) 加熱ロールの中央部分に、図2のようにロールの周に沿って幅4 mm、長さ1 mm の溝を切った。  
(4) 上記のように加工した加熱ロールをA-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置にセットし、さらにその溝中に先端部分が入り、且つ加熱ロール本体には接触しないように、定着装置本体に剝離爪を固定した。(図2参照)

[0137] 剝離力の測定

前項(4) でセッティングしたA-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置に未定着画像を通し、その際の剝離爪の歪みを歪みゲージに接続した動歪み測定器(株) 共和電機社製：DMP-711B) で読み取って、前項(2) で作成した換算曲線より剝離力を求めた。剝離力Fの判定基準は以下のとおりである。

F ≤20gf  
20gf<F ≤35gf  
35gf<F ≤50gf  
50gf<F

[0138] ④オフセット温度の測定  
A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて測定した。加熱ロール温度を150℃から200℃まで5℃づつ昇温させ、オフセットの発生を目視で確認し、発生した時の温度をオフセット温度とした。本試験において、未発生と確認したものは200℃までオフセットが発生しなかったものである。

[0139] ⑤定着画像の折り曲げ耐性  
A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて定着画像を作成し、その後、定着画像に折り曲げストレスを加え、画像の欠損の度合いを目視で判定した。判定基準は以下のとおりである。  
G1：定着画像に欠損は発生しない。  
G2：折り目に僅微量の欠損が認められたが、実用上問

[0142]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
定着時間(msec)	100	240	15
定着温度(℃)	160	160	160
緩和弾性率(G')	2.9×10 <sup>4</sup>	2.8×10 <sup>4</sup>	2.4×10 <sup>4</sup>
緩和弾性率G'(t=0.01)	5.1×10 <sup>4</sup>	5.8×10 <sup>4</sup>	7.9×10 <sup>4</sup>
G'(t=0.01)/G'(t=0.1)	17.8	3.2	13.0
トナーの酸価(log-KOH)	18	18	49.9
離型剤の中心粒径(nm)	200	180	240
含有量(重量%)	10	10	10
着色剤の中心粒径(nm)	176	175	160
含有量(重量%)	6	6	6
トナーのDesv GSDv GSDr/GSDp	6.2 1.20 1.10	5.7 1.19 0.99	5.7 1.19 1.03
トナーのSFI	130	140	131
トナーの帯電量(μC/g) 23℃68%RH 10℃30%RH 28℃85%RH	-27 -29 -24	-28 -32 -27	-30 -31 -28
剝離力F	19	20	16
オフセット温度(℃)	200 超	200 超	200 超
折り曲げ耐性	G1	G1	G1
画像の鮮明性	○	○	○
トナー飛散	○	○	○
カブリ	○	○	○
OHP透過性	○	○	○
離型剤分散性	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○
表面光沢性	○	○	○

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
定着時間 (sec)	35	26	45	60
定着温度 (°C)	150	160	150	160
線形伸率 (%)	$7.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$9.6 \times 10^3$
線形伸率 (t=0.01)	$5.1 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	$9.6 \times 10^3$	$6.8 \times 10^3$
G (t=0.01) / G (t=0.1)	1.3	1.1	10.1	3.4
トナーの残画 (mg-KOH)	17	16	21	12
解型剤の中心粒径 (nm)	730	730	360	240
含有量 (重量%)	10	10	5.2	10
着色剤の中心粒径 (nm)	188	188	197	173
含有量 (重量%)	6.5	6	6.5	6.5
トナーの $D_{50}$	7.4	6.2	9.0	6.1
SD $\sigma$	1.22	1.21	1.24	1.21
SD $\sigma$ /GSD $\sigma$	1.14	0.98	0.86	1.11
トナーのSFI	118	134	137	129
トナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )				
23°C68%RH	-27	-26	-26	-27
10°C30%RH	-29	-29	-28	-28
28°C85%RH	-23	-24	-25	-27
静電カF	8	7	12	22
オフセット温度 (°C)	200超	200超	200超	200超
折り曲げ耐性	G2	G2	G2	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○
解型剤分散性	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○

[表4]

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
定着時間 (sec)	28	31	60	40	48
定着温度 (°C)	150	150	160	160	160
線形伸率 (%)	$4.3 \times 10^3$	$6.1 \times 10^3$	$8.0 \times 10^3$	$9.2 \times 10^3$	$7.8 \times 10^3$
線形伸率 (t=0.01)	$2.2 \times 10^3$	$9.8 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$2.1 \times 10^3$	$6.3 \times 10^3$
G (t=0.01) / G (t=0.1)	6.0	5.0	4.3	1.1	3.2
トナーの残画 (mg-KOH)	19	19	22	17	14
解型剤の中心粒径 (nm)	280	255	260	180	270
含有量 (重量%)	10	10	10	10	10
着色剤の中心粒径 (nm)	172	196	121	115	183
含有量 (重量%)	4.5	6.5	5	6	6
トナーの $D_{50}$	5.9	6.1	6.5	4.1	5.8
SD $\sigma$	1.18	1.22	1.24	1.23	1.23
SD $\sigma$ /GSD $\sigma$	1.00	0.94	1.25	1.29	0.96
トナーのSFI	134	130	131	120	130
トナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )					
23°C68%RH	-28	-29	-25	-25	-28
10°C30%RH	-30	-33	-25	-25	-30
28°C85%RH	-25	-27	-22	-22	-25
静電カF	16	18	15	18	10
オフセット温度 (°C)	200超	200超	200超	200超	200超
折り曲げ耐性	G1	G1	G1	G1	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○	○
解型剤分散性	○	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○	○

[表3]

[0144]

[0143]

